

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.05.020

Fe 掺杂 ZnO 纳米线电子性质和磁性质

童巧英, 李莎莎, 陈红霞

(盐城师范学院新能源与电子工程学院, 盐城 224000)

摘要: 本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了 Fe 原子单掺杂和双掺杂 ZnO 纳米线的电子性质和磁性质. 所有掺杂纳米线的形成能都比纯纳米线的形成能低, 说明掺杂过程是放热的. 计算结果显示 Fe 原子趋于占据纳米线表面位置. 纳米线的总磁矩主要来源于 Fe 原子 3d 轨道的贡献. 由于杂化, 相邻的 O 原子也产生了少量自旋. 在超原胞内, Fe、O 原子磁矩平行排列, 表明它们之间是铁磁耦合. 表面掺杂纳米线显示出半导体特性, 而中间掺杂纳米线显示出半金属性, 在自旋电子学领域有广泛应用.

关键词: 纳米线; 电子性质; 磁性质; 密度泛函理论

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)05-1031-05

Electronic and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanowires

TONG Qiao-Ying, LI Sha-Sha, CHEN Hong-Xia

(College of New Energy and Electronic Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224002, China)

Abstract: The electronic and magnetic properties of ZnO nanowires doped with one and two Fe atoms are comparatively studied in terms of the first-principles calculation. The formation energies of doped nanowires are smaller than those of the pristine ones, indicating that the doping process is an exothermic reaction. The result shows that Fe atom prefers to the surface position. The magnetic moments are mainly contributed by the Fe-3d orbital. Due to the hybridization interaction, a small magnetic moment is also induced in nearest neighboring O atoms. The magnetic moments of the Fe and O atoms have the same direction, indicating ferromagnetic coupling between them. Surface doped nanowire is semiconductor, while middle doped nanowire is half-metallic, which have important applications in spintronics.

Keywords: Nanowire; Electronic property; Magnetic property; Density functional theory

1 引言

在非磁性的半导体材料中掺杂少量的磁性原子, 可以形成稀磁半导体(DMS)^[1-2]. 由于 DMS 材料兼具磁性和半导体特性, 在自旋电子学领域有非常广阔的应用前景, 比如自旋阀、自旋二极管、稳定的存储器和逻辑器件等等. ZnO 是一种宽带隙的半导体材料, 激子束缚能高达 60 meV,

具有优良的光电、压电、压敏、气敏等性质^[3]. 理论表明, 宽带隙半导体 ZnO 由于其禁带较宽可能具有较高的居里温度^[4], 这使得以 ZnO 基的 DMS 材料成为研究热点之一.

目前的实验研究发现, 过渡金属掺杂 ZnO 材料具有优异的磁光属性、磁电属性以及自旋输运性能^[5-8]. 关于过渡金属掺杂 ZnO 纳米线的理论研究工作也开展了很多. Zhang 等人研究了 Gd 掺杂

收稿日期: 2017-12-27

基金项目: 国家自然科学基金(11247235, 11404279, 11547263, 61504118); 江苏省青蓝工程(QLP)

作者简介: 童巧英, 女, 博士, 讲师, 主要从事稀磁半导体材料的研究.

通讯作者: 陈红霞. E-mail: 4085018@qq.com

ZnO 纳米线的磁耦合性质,发现 Gd 原子处于相邻位置时,它们之间的相互作用是铁磁性的^[9]. 付等人研究了 N 掺杂 ZnO 纳米线的电子结构和稳定性,发现 N 掺杂浓度和掺杂位置都会对纳米线的结构稳定性和能带结构产生影响^[10]. 张等人研究了 Ni 掺杂 ZnO 纳米线的电子结构和磁性质,发现掺杂位置的不同使得纳米线出现铁磁、反铁磁、顺磁三种不同耦合状态^[11]. 他们还研究了 Cr 掺杂 ZnO 纳米线的磁性质和光学性质,发现 Cr 原子沿[0001]方向替代 ZnO 纳米线中的 Zn 原子时体系一般呈现铁磁耦合,并且掺杂纳米线的吸收峰发生了明显红移^[12]. Ghosh 等人研究了 Fe、Co 共掺杂 ZnO 纳米线,发现掺杂纳米线的磁性依赖于 Fe 和 Co 的位置^[13].

目前关于 Fe 掺杂 ZnO 纳米线的理论研究工作非常少. 为了探究 Fe 原子掺杂对 ZnO 纳米线的结构、电子性质和磁性质的影响,本文采用密度泛函理论系统地研究了 Fe 原子单掺杂和双掺杂 ZnO 纳米线的结构、电子性质和磁性质,为 ZnO 基 DMS 材料的实际应用提供理论指导.

2 计算方法

计算采用了 Dmol 软件包中自旋极化的密度泛函理论,选择了全电子和 DND 基矢. DIIS 方法被用来加速自旋极化自洽场收敛,还采用了热拖尾来加速这一收敛过程. 为了准确计算,选择了八重计

划对电荷密度和库仑势进行多极展开. 交换关联势选择了 GGA/PBE^[14]. 自洽场计算时,总能量的收敛标准为 10^{-6} Ha, 力的收敛标准 0.002 Ha/Å, 位置移动收敛标准为 0.005 Å. Mulliken 布局分析被用来分析电荷转移和原子磁矩^[15]. PBE/DND 的准确性在前面关于 ZnS 纳米线和 ZnO 团簇掺杂磁性质研究工作中已经得到检验^[16-18].

3 结果和讨论

首先对纤锌矿 ZnO 结构的体材料进行了结构优化. 优化后的晶格常数为 $a=3.31$ Å, $c=5.34$ Å. 与实验结果 $a=3.26$ Å, $c=5.22$ Å 相吻合^[19]. 在结构优化基础上,进一步计算了它的电子性质. 结果表明纤锌矿 ZnO 是直接带隙半导体,带隙为 1.02 eV, 与前人的计算结果基本吻合^[20], 但比实验值 3.37 eV 小很多. 这是由于密度泛函理论在计算带隙上的不足所致^[21].

纯 ZnO 纳米线是从纤锌矿 ZnO 体材料中沿 [0001] 方向切割出来的. 考虑了两种尺寸纳米线. 超原胞分别包含 12 个和 48 个 Zn、O 原子, 分别记作 W1 和 W2. 首先对两种纯 ZnO 纳米线进行结构优化和物性研究, 优化后结构见图 1, 小、中、大球分别代表 Zn、O 和 Fe 原子. 计算结果表明两种纯 ZnO 纳米线都是直接带隙半导体, 带隙分别为 2.263 和 1.732 eV. 所有纳米线的带隙都大于体材料的带隙, 显示出量子限制效应.

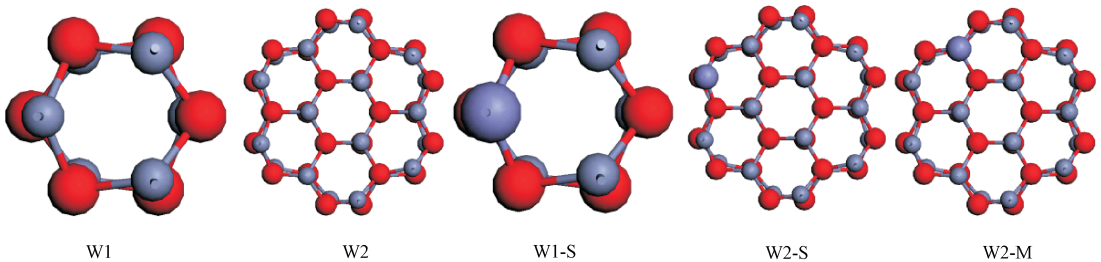


图 1 纯纳米线和单掺杂纳米线结构图

Fig. 1 The top views of pristine and monodoped ZnO nanowires

图 2 画出了两种纯纳米线的分波态密度图. 自旋向上和自旋向下态密度完全相同, 表明纯纳米线没有磁性.

接着我们用一个 Fe 原子替代一个 Zn 原子, 对应掺杂浓度分别为 17% 和 4%. 我们考虑了两种替代掺杂位置, 一种是替代纳米线中间的一个 Zn 原子, 一种是替代边缘的 Zn 原子. 掺杂后纳米线分别记作 W1-S、W2-S 和 W2-M. 首先对三种掺

杂纳米线的结构进行优化. 优化后的结果也显示在图 1 中. 比较发现, 结构优化后, 三种掺杂纳米线中 Fe-O 键的键长比原来纯纳米线中 Zn-O 键的键长短了, 说明 Fe 原子可以更靠近 O 原子.

为了描述掺杂体系的稳定性, 我们计算了掺杂纳米线的形成能 E_f . 形成能定义为 $E_f = (E_{\text{tot}} - \sum_i E_{\text{atom}}^i) / n$, 其中 E_{tot} 、 E_{atom}^i 和 n 分别代表纳米线的总能量、每个原子的能量以及原子总数. 形成能

E_f 越小, 表示纳米线越稳定. 计算结果显示在表 1 中. 所有掺杂纳米线的形成能比纯纳米线的低, 说明掺杂过程是放热的. 并且表面掺杂纳米线比

中间掺杂纳米线的形成能更低, 表明 Fe 原子趋于替代纳米线表面的 Zn 原子. 而在磁性原子掺杂 ZnS 纳米线中, 磁性原子趋于占据中心位置^[16].

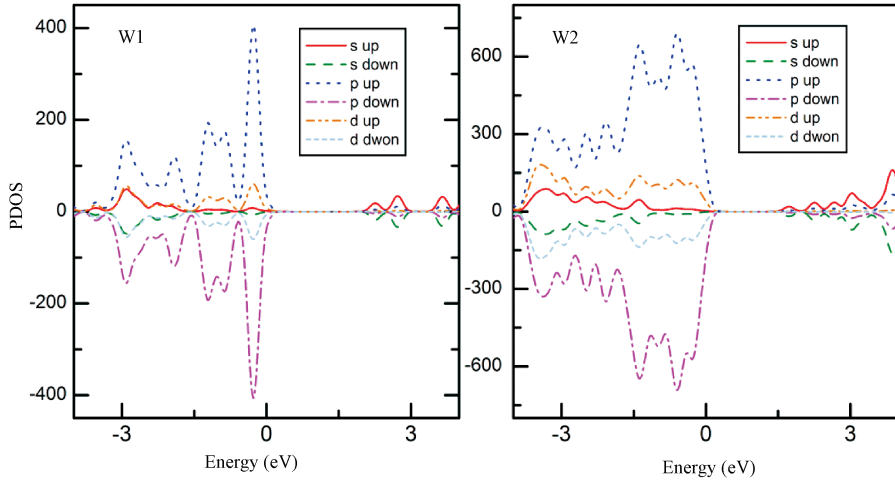


图 2 纯 ZnO 纳米线的分波态密度图
Fig. 2 The PDOSs of the pristine ZnO nanowires

表 1 纯纳米线和单掺杂 ZnO 纳米线的束缚能(E_f), 总磁矩(μ_{tot}), Fe 原子局域电荷(Q), 局域磁矩(μ), 以及相邻的 O 原子和 Zn 原子的磁矩(μ_O, μ_{Zn})

Tab. 1 The formation energies (E_f , in eV), total magnetic moments (μ_{tot} , in μ_B), local charges (Q , in a. u.), and local magnetic moments (μ , in μ_B) of Fe atom of pristine and monodoped ZnO nanowires. The nearest-neighboring magnetic moments of O atoms and second nearest-neighboring magnetic moments of Zn atoms (μ_O and μ_{Zn} , in μ_B) are also shown

Isomer	E_f	μ_{tot}	Q	μ	μ_O	μ_{Zn}
W1	-3.217	0	/	/	0	0
W2	-3.468	0	/	/	0	0
W1-S	-3.475	4.02	0.86	3.59	0.40	0.04
W2-S	-3.533	4.10	0.89	3.64	0.41	0.04
W2-M	-3.529	4.42	1.03	3.84	0.48	0.08

在结构优化的基础上进一步研究了掺杂纳米线的电子性质和磁性. 图 3 显示了掺杂纳米线的能带结构图. 比较发现, 两种表面掺杂纳米线导带底和价带顶都在 Γ 点, 显示出直接带隙半导体特性. 中间掺杂纳米线自旋向上能带穿过了费米面, 显示出金属特性; 而自旋向下能带显示出半导体特性, 带隙为 0.027 eV. 计算结果表明中间掺杂纳米线可能具有半金属特性, 在自旋电子学领域有广泛应用. 而 Fe 表面掺杂和内掺杂 ZnS 纳米线则都显示了半导体特性^[16].

为了研究掺杂 ZnO 纳米线的磁性, 我们分析了三种掺杂纳米线的分波态密度(PDOS). 我们计算了 Fe 原子和近邻 O 原子的 PDOS, 计算结果显

示在图 4 中. 从图 4 可以看出, Fe 原子显著改变了费米能级附近的 PDOS, 导致了价带顶的自旋极化. 图 4 也可以观察到 O 原子 p 轨道和 Fe 原子 d 轨道的强杂化.

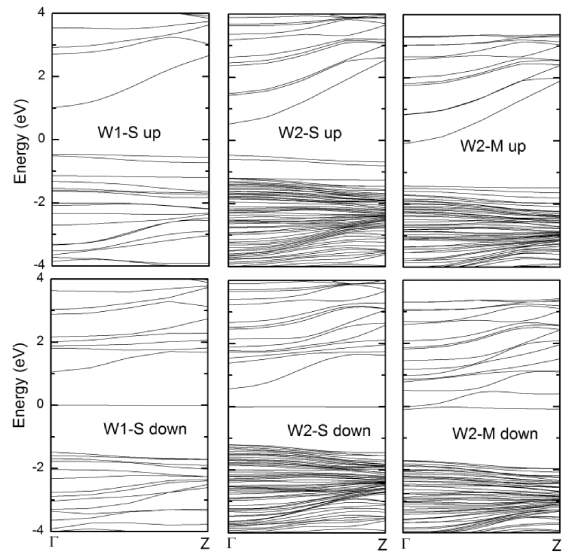


图 3 Fe 掺杂 ZnO 纳米线的能带图
Fig. 3 Electronic band structures of Fe monodoped ZnO nanowires

为了证实 PDOS 结论, Mulliken 布局分析被用来研究电荷转移和原子磁矩. 所有掺杂结构的磁性也显示在表 1 中. 总磁矩主要来源于 Fe 原子的贡献. Fe 原子和相邻 O 原子磁矩方向相同, 表明它们之间是铁磁耦合.

最后,为了研究 Fe 原子间相互作用,我们用两个 Fe 原子替代 W2 中两个 Zn 原子.考虑了三种可能的掺杂位置,分别记为 MM、MS 和 SS. 优

化后的结果显示在图 5 中,小、中、大球分别代表 Zn、O 和 Fe 原子.

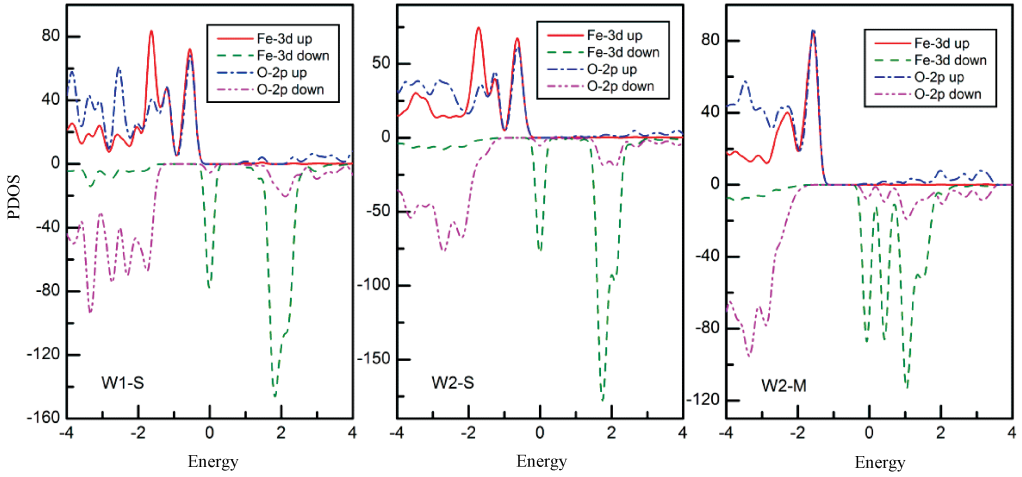


图 4 Fe 掺杂 ZnO 纳米线的分波态密度图
Fig. 4 The PDOSs of Fe-doped ZnO nanowires

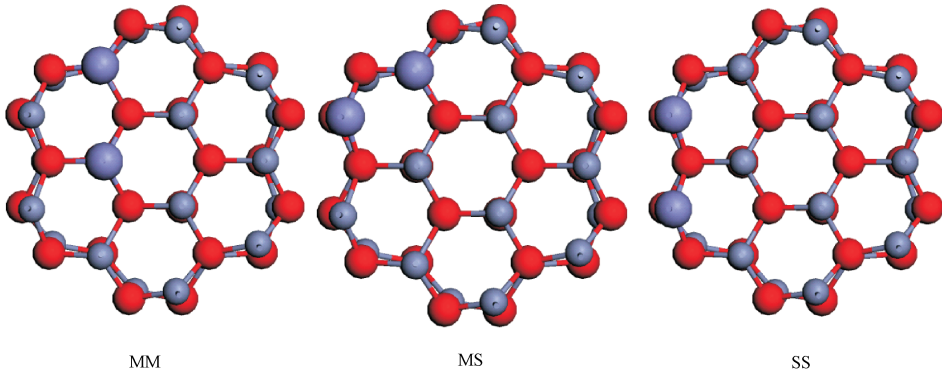


图 5 Fe 双掺杂 ZnO 纳米线的结构图
Fig. 5 The top views of Fe bidoped ZnO nanowires

我们首先计算了双掺杂纳米线的形成能以及铁磁态和反铁磁态的能量差 ΔE ($\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$), 结果见表 2. Mulliken 布局分析被用来研究电荷转移和原子磁矩. Fe 原子的局域电荷和局域磁矩以及纳米线总磁矩也列在表 2 中. 三种掺杂纳米线铁磁

态的总磁矩分别为 8.52、8.44 和 8.13 μ_B , 主要来源于两个 Fe 原子的贡献. 反铁磁态的总磁矩分别为 0.12、0.35 和 0 μ_B , 而 Fe 掺杂 ZnS 纳米线铁磁态总磁矩都是 8 μ_B ; 反铁磁态总磁矩都为零^[16].

表 2 双掺杂纳米线 Fe 原子间距 (d), 形成能 (E_f), 能量差 (ΔE), 总磁矩 (μ_{tot}), Fe 原子局域电荷 (Q), 局域磁矩 (μ).
Tab. 2 The distances between two Fe atoms (d , in Å), formation energies (E_f , in eV), energy differences (ΔE , in meV), total magnetic moments (μ_{tot} , in μ_B), local charges (Q , in a. u.), and local magnetic moments (μ , in μ_B) of Fe atom in bidoped nanowires

	铁磁态					反铁磁态					ΔE
	d	E_f	Q	μ	μ_{tot}	d	E_f	Q	μ	μ_{tot}	
MM	3.45	-3.582	0.97	3.77	8.52	3.36	-3.583	0.970	-3.74	0.12	59
			1.01	3.80				1.008	3.77		
MS	2.88	-3.591	0.86	3.63	8.44	2.98	-3.592	0.86	3.54	0.35	67
			1.01	3.82				1.01	-3.79		
SS	3.41	-3.594	0.89	3.64	8.13	3.38	-3.597	0.88	0.88	-3.59	124
			0.89	3.64				0.88	3.59		

在三种掺杂位置中,SS结构的能量最低.此时,两个Fe原子替代了纳米线表面的两个Zn原子,即Fe原子趋于占据ZnO纳米线表面位置,表明ZnO纳米线有可能实现高浓度的Fe表面掺杂.三种掺杂纳米线的铁磁态能量都比反铁磁态能量高,表明Fe掺杂ZnO纳米线反铁磁态更稳定.

4 结 论

本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了Fe原子单掺杂和双掺杂ZnO纳米线的电子性质和磁性质.所有掺杂纳米线的形成能都比纯纳米线的低,说明掺杂过程是放热的.计算结果显示Fe原子趋于占据纳米线表面位置,纳米线的总磁矩主要来源于Fe原子3d轨道的贡献.由于杂化,相邻的O原子也产生了少量自旋.在超原胞内,Fe、O原子磁矩平行排列,表明它们之间是铁磁耦合.表面掺杂纳米线显示出半导体特性,而中间掺杂纳米线显示出半金属性,在自旋电子学领域有广泛应用.

参考文献:

- [1] Stern R A, Schuler T M, MacLaren J M, *et al.* Calculated half-metallic behavior in dilute magnetically doped ZnS [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95: 7468.
- [2] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic [J]. *Science*, 1998, 281: 951.
- [3] 王岩, 黄英, 岳震南. ZnO 纳米线的掺杂及特性研究进展[J]. *磁性材料及器件*, 2010, 41: 1.
- [4] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors [J]. *Science*, 2000, 287: 1019.
- [5] Ueda K, Tabata H, Kawai K. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 988.
- [6] Cho Y M, Choo W K, Kim H, *et al.* Effects of rapid thermal annealing on the ferromagnetic properties of sputtered $Zn_{1-x}(Co_{0.5}Fe_{0.5})_xO$ thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 3358.
- [7] Jung S W, An S J, Yi G C, *et al.* Ferromagnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ epitaxial thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 4561.
- [8] Neal J R, Behan A J, Ibrahim R M, *et al.* Room-temperature magneto-optics of ferromagnetic transition-metal-doped ZnO thin films [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 197208.
- [9] 张燕如, 张琳, 任俊峰, 等. Gd 掺杂 ZnO 纳米线磁耦合性质的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2015, 64: 178103.
- [10] 付艳花, 李远洁. N 掺杂 ZnO 纳米线电子结构和稳定性的第一性原理计算[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41: 1697.
- [11] 张富春, 张威虎, 董军堂, 等. Ni 掺杂 ZnO 纳米线的电子结构和磁性[J]. *物理化学学报*, 2011, 27: 2326.
- [12] 张富春, 张威虎, 董军堂, 等. Cr 掺杂 ZnO 纳米线的电子结构和磁性 [J]. *物理学报*, 2011, 60: 127503.
- [13] Ghosh S, Wang Q, Das G P. Magnetism in ZnO nanowire with Fe/Co codoping: first-principles density functional calculations [J]. *Phys Rev B*, 2010, 81: 235215.
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [15] Mulliken R S. Electronic population analysis on LCAO MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies [J]. *J Chem Phys*, 1955, 23: 1841.
- [16] Chen H X, Shi D N, Qi J S. Comparative studies on magnetic properties of ZnS nanowires doped with transition-metal atoms [J]. *J Appl Phys*, 2011, 109: 084338.
- [17] 周殿凤, 陈红霞, 庄国策. C 掺杂 ZnS 纳米线电子性质和磁性质[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 1307.
- [18] 谢建明, 陈红霞. 钒掺杂硫化锌团簇稳定性和磁性质研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 33: 627.
- [19] Decremps F, Datchi F, Saitta A M, *et al.* Local structure of condensed zinc oxide [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68: 185.
- [20] 刘远全. Y、Zr、Nb 掺杂 ZnS 半导体的第一性原理计算[J]. *原子与分子物理学报*, 2017, 34: 969.
- [21] Godby R W, Schluter M, Sham L J. Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors [J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 10159.

引用本文格式:

中文: 童巧英, 李莎莎, 陈红霞. Fe 掺杂 ZnO 纳米线电子性质和磁性质[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1031.

英文: Tong Q Y, Li S S, Chen H X. Electronic and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanowires [J]. *J Sichuan Univ; Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1031.